

(19) A (11) 65367 (13) UA

(98) вул. Автозаводська, 2, м.Київ, 04074

(85) null

(74) null

(45) [2004-03-15]

(43) null

(24) 2004-03-15

(22) 2003-07-18

(12) null

(21) 2003076808

(46) 2004-03-15

(86)

(30)

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА А METHOD FOR PRODUCING CUBIC BORON NITRIDE

(56)

(71)

(72) UA Боримський Олександр Іванович UA Боримский Александр Иванович UA Borymskyi Oleksandr Ivanovych UA Новіков Микола Васильович UA Новиков Николай Васильевич UA Novikov Mykola Vasyliovych UA Боримський Іван Олександрович UA Боримский Иван Александрович UA Borymskyi Ivan Oleksandrovych

(73) UA ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ІМ. В.М. БАКУЛЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ UA ИНСТИТУТ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ им. В.М. БАКУЛЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК УКРАИНЫ UA BAKUL INSTITUTE OF SUPERHARD MATERIALS OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE

Способ получения кубического нитрида бора предусматривает действие высокими давлением и температурой в области его термодинамической стабильности на шихту, в которую вводят компоненты, содержащие бор и азот, в том числе в виде кристаллов кубического нитрида бора - 4,4...22,0 % от массы шихты, и добавки, которые активируют процесс.

Спосіб отримання кубічного нітриду бору передбачає дію високими тиском і температурою в області його термодинамічної стабільності на шихту, у яку вводять компоненти, які містять бор та азот, у тому числі у вигляді кристалів кубічного нітриду бору - 4,4...22,0 % від маси шихти, та добавки, що активують процес.

A method for producing cubic boron nitride provides for impact with high pressure and temperature in the range of thermodynamic stability thereof on the charge in which components containing boron and nitrogen, including in the form of crystals of cubic boron nitride - 4.4...22.0 % of the charge mass and additives activating the process are introduced.

Спосіб отримання кубічного нітриду бору, який передбачає дію високими тиском і температурою в області його термодинамічної стабільності на шихту, у яку вводять компоненти, які містять бор та азот, у тому числі у вигляді кристалів кубічного нітриду бору, та добавки, що активують процес, який **відрізняється** тим, що вміст кристалів кубічного нітриду бору, які вводять у шихту, складає 4,4...22,0 % від її маси.

Винахід відноситься до способів отримання (синтезу) кубічного нітриду бору (КНБ) у вигляді кристалів при високих тиску й температурі в області термодинамічної стабільності КНБ і може бути використаний переважно в інструментальній галузі промисловості.

Відомі різні способи отримання кубічного нітриду бору у вигляді кристалів при високих тиску й температурі в області його термодинамічної стабільності (Синтетические сверхтвердые материалы: В 3-х т. Т.1. Синтез сверхтвердых материалов /Отв. ред Н. В. Новиков. - К.: Наук. думка, 1986. - 280с.).

Загальними ознаками отримання кристалів КНБ за згаданими вище способами є:

- приготування шихти для отримання кристалів КНБ, що містить сполуки, або речовини, до складу яких входять бор і азот. На практиці найбільш часто як указані сполуки використовують гексагональний нітрид бору. Для зниження тиску й температури, при яких відбувається утворення з вихідних компонентів шихти кристалів КНБ, а також для одержання кристалів із необхідними фізико-механічними та іншими спеціальними характеристиками, у шихту додатково вводять різні добавки, що активують процес;

- розміщення шихти в реакційній комірці апарата високого тиску (АВТ) і створення в шихті високих тиску й температури, що відповідають області термодинамічної стабільності КНБ. При зазначених тиску й температурі шихту витримують заданий час, протягом якого відбувається зародження й ріст кристалів КНБ;

- після завершення процесу синтезу кристалів КНБ у реакційній комірці АВТ спочатку знижують температуру, а потім тиск і дістають із неї шихту з кристалами, що утворилися. Після цього в реакційній комірці АВТ розміщують нову партію шихти й цикл отримання КНБ повторюють;

- для виділення із шихти кристалів КНБ її піддають спеціальній обробці. Виділені кристали розділяють на окремі групи по розмірах і за формою, а при необхідності, у залежності від подальшого призначення кристалів, і по інших характеристиках, таких як вміст домішок, теплопровідність, електропровідність та інші.

Слід зазначити, що внаслідок конструктивних особливостей АВТ, які застосовують при отриманні кристалів КНБ, у реакційних комірках створюються неоднорідні поля тиску і, особливо, температури (Borimsky A. I., Volkov V. B., Nagorny P.A. High pressure cell heaters for diamond synthesis // Proc. of the 3rd Intern. Symp. "High Pressure Chemical Engineering", Zurich, Switzerland, 7-9 Octob., 1996. - Elsevier: Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Tokyo, 1996. - P.651-654.). Внаслідок цього кристали КНБ утворюються тільки в тій частині об'єму комірки, у якій тиск і температура відповідають області термодинамічної стабільності КНБ. У результаті зменшується вихід кристалів КНБ у кожному робочому циклі, так як кристали утворюються тільки в частині об'єму комірки, що погіршує техніко-економічні показники процесу.

Слід зазначити, що при отриманні кристалів КНБ по вказаних вище способах після створення в шихті високих тиску й температури відбувається спочатку зародження кристалів, а потім їх ріст.

Відомі також способи отримання кристалів КНБ, при яких кристали КНБ у певній кількості попередньо вводять у шихту. При цьому можливо здійснювати процес таким чином, що при синтезі буде відбуватися тільки ріст кристалів, введених у шихту (акцептована заявка Японії №62-59969, МКІ⁴ В01J3/06, 1983). Такі способи малопродуктивні і тому не знайшли широкого використання на практиці.

Більш продуктивним у порівнянні з розглянутими вище є спосіб отримання кристалів КНБ, прийнятий нами за прототип, шляхом дії високими тиском і температурою в області їх термодинамічної стабільності на шихту, у яку вводять компоненти, які містять бор та азот, у тому числі у вигляді кристалів КНБ, та активуючу процес добавку, при використанні якої відбувається як ріст введених у шихту кристалів, так і зародження й ріст нових кристалів (див. патент RU №2159736, МПК7 С01В21/06, 31/06, опубл.27.11.2000р.). Застосування вказаного способу, відповідно до якого в шихту вводять від 1 до 4% (по масі) кристалів КНБ, дозволяє збільшити в кожному робочому циклі як вихід (масу) отриманого при синтезі кубічного нітриду бору, так і вміст у продукті синтезу кристалів вузького діапазону зернистостей, який включає 1-3 зернистості.

Як показали проведені нами експерименти, при використанні способу за прототипом (при експериментах нами застосовувалися склад шихти і реакційні комірочки, аналогічні описаним у патенті) кристали КНБ утворювалися тільки в тій частині об'єму реакційної комірки, який знаходиться в області термодинамічної стабільності КНБ, як і при використанні шихти інших відомих складів. При цьому, при введенні в шихту кристалів КНБ у кількості 1...4% від її маси взаємне розташування кристалів в шихті після синтезу було недостатньо щільним. У результаті недостатньо ефективно використовувалися як шихта, так і об'єм реакційної комірки, що зменшувало вихід кристалів КНБ при синтезі, в тому числі вузького діапазону зернистостей, який можливо досягти без погіршення якості кристалів, і знижувало техніко-економічні показники процесу їх отримання.

В основу винаходу покладено завдання такого удосконалення способу отримання кристалів КНБ, при якому за рахунок проведення процесу із запропонованим вмістом кристалів КНБ, введених у шихту, забезпечується збільшення виходу кристалів КНБ при синтезі, а також підвищується вміст у продукті синтезу кристалів вузького діапазону зернистостей (1-3 суміжні зернистості, які включають зернистість, вміст якої в отриманому цільовому продукті є максимальним). При визначенні виходу кристалів КНБ при реалізації запропонованого способу ми враховувати тільки масу додатково отриманих кристалів КНБ без врахування маси кристалів, введених у шихту, що логічно.

Означене завдання вирішується завдяки тому, що в способі отримання КНБ, який передбачає дію високими тиском і температурою в області його стабільності на шихту, у яку вводять компоненти, які містять бор і азот, у тому числі у вигляді кристалів КНБ, та добавки, що активують процес, згідно винаходу, вміст кристалів КНБ, які вводять у шихту, складає 4,4...22,0% від її маси.

Як показали проведені нами численні експерименти, при вказаній вище кількості введених у шихту кристалів КНБ підвищується щільність заповнення реакційної комірки кристалами, що утворюються при синтезі. При цьому введені кристали не перешкоджають зародженню і подальшому росту нових кристалів, що утворюються в умовах високих тиску й температури. В результаті досягається як підвищення виходу КНБ, так і збільшення вмісту в продукті синтезу кристалів вузького діапазону зернистостей. Досягненню позитивного ефекту сприяє також зменшення перепаду температури в реакційній комірці, яке має місце при зазначеній кількості введених у шихту кристалів КНБ, завдяки їх високій теплопровідності. В результаті збільшується

об'єм комірки, у якому відбувається зародження і ріст нових кристалів. Крім того, збільшенню виходу кристалів КНБ сприяє підвищення тиску в реакційній комірці завдяки збільшенню в її об'ємі маси кристалів із високим модулем пружності. Із збільшенням вмісту в шихті кристалів КНБ перепад температури в реакційній комірці зменшується, а тиск у комірці підвищується.

Слід відмітити що вказаний вище позитивний ефект при використанні пропонованого способу в порівнянні з прототипом досягається при умові, що способи відрізняються тільки вмістом кристалів КНБ, які вводять у шихту.

Пропонований спосіб отримання КНБ здійснюють таким чином. Виготовляють шихту для отримання КНБ шляхом змішування компонентів, що містять бор та азот, у тому числі кристали КНБ, і добавок, що активують процес синтезу. При виготовленні шихти як компоненти, що містять бор і азот, ефективно використовувати суміш порошку гексагонального нітриду бору й кристалів кубічного нітриду бору. Потім у реакційній комірці АВТ розміщують отриману шихту, маса якої визначається об'ємом комірки, після чого комірку з розміщеною в ній шихтою піддають дії високого тиску й температури, що відповідають області термодинамічної стабільності КНБ. Шихту витримують при вказаних умовах протягом часу, необхідного для отримання кристалів КНБ із заданими характеристиками. Після закінчення процесу синтезу знижують температуру й тиск у комірці і дістають шихту, що містить кристали КНБ. Далі, використовуючи відомі методи, виділяють із шихти кристали КНБ і розділяють їх по розмірах (зернистості), формі, а також по інших характеристиках у залежності від області їх подальшого застосування.

Нижче приведені приклади отримання кристалів КНБ із використанням пропонованого способу.

Приклад 1. Готують шихту шляхом змішування в змішувачі порошку гексагонального нітриду бору, кристалів КНБ зернистістю 80/63 і добавки, що активує процес. Як добавку використовують порошок магнію, оброблений розчином семиводного сірчанокислого заліза. Співвідношення між вмістом у шихті гексагонального нітриду бору й добавки, що активує процес, складає 75:25 (за масою). Вміст у шихті порошку КНБ складає 4,4% (за масою). Потім із шихти пресуванням виготовляють зразки, кожний з яких має форму циліндра з отвором, розташованим уздовж його осі. Розміри зразків узгоджують із відповідними розмірами реакційної комірки АВТ. При експериментах застосовувалися АВТ типу ковадла із заглибленнями. Для отримання кристалів КНБ зразок встановлюють в отвір реакційної комірки АВТ, розміщують в отворі зразка нагрівач із графіту у формі циліндра і встановлюють отриманий таким чином вузол у порожнину високого тиску АВТ. Потім у реакційній комірці АВТ створюють тиск 4,2-4,5ГПа, після чого через нагрівач пропускають електричний струм, нагріваючи при цьому шихту до температури синтезу, що відповідає області стабільності КНБ. При зазначеній температурі шихту витримують протягом 420с (час синтезу), після чого послідовно вимикають електричний струм, знижують тиск в АВТ, дістають із реакційної комірки зразок, що містить кристали КНБ, виділяють із зразка кристали КНБ і розділяють їх за зернистіями, формою, а також іншими характеристикам у залежності від призначення кристалів. Отримані при синтезі результати подані в таблиці. При цьому максимальний вміст у продукті синтезу кристалів відповідав зернистості 125/100, а вміст кристалів вузького діапазону зернистостей (160/125, 125/100 і 100/80) дорівнював 53% (за масою).

Приклад 2. Виконують ті ж операції, що й у прикладі 1 із тією відмінністю, що в шихту вводять кристали КНБ зернистістю 80/63 у кількості 9% від її маси. Отримані при синтезі результати подані в таблиці. При цьому максимальний вміст у продукті синтезу кристалів відповідав зернистості 125/100, а вміст кристалів вузького діапазону зернистостей (160/125 і 125/100 і 100/80) дорівнював 46% (за масою).

Приклад 3. Виконують ті ж операції, що й у прикладі 1 із тією відмінністю, що в шихту вводять кристали КНБ зернистістю 80/63 у кількості 22% від її маси. Отримані при синтезі результати подані в таблиці. При цьому максимальний вміст у продукті синтезу кристалів відповідав зернистості 125/100, а вміст кристалів вузького діапазону зернистостей (160/125, 125/100 і 100/80) дорівнював 40% (за масою).

Приклад 4. Виконують ті ж операції, що й у прикладі 1 із тією відмінністю, що в шихту вводять кристали КНБ зернистістю 80/63 у кількості 28% від її маси. Отримані при синтезі результати подані в таблиці. При цьому максимальний вміст у продукті синтезу кристалів відповідав зернистості 125/100, а вміст кристалів вузького діапазону зернистостей (160/125, 125/100 і 100/80) дорівнював 34% (за масою).

Приклад 5. Виконують ті ж операції, що й у прикладі 1 із тією відмінністю, що в шихту вводять кристали КНБ зернистістю 80/63 у кількості 5% від її маси й кристали КНБ зернистістю 100/80 у кількості 5% від її маси. Отримані при синтезі результати подані в таблиці. При цьому максимальний вміст у продукті синтезу кристалів відповідав зернистості 160/125, а вміст кристалів вузького діапазону зернистостей (200/160, 160/125 і 125/100) дорівнював 42% (за масою).

Приклад 6. Спосіб за прототипом. Виконують ті ж операції, на тому ж устаткуванні, що й у прикладі 1 із тією відмінністю, що в шихту вводять кристали КНБ зернистістю 80/63 у кількості 3% від її маси. Отримані при синтезі результати подані в таблиці. При цьому максимальний вміст у продукті синтезу кристалів відповідав зернистості 125/100, а вміст зернистостей вузького діапазону (160/125, 125/100 і 100/80) дорівнював 36% (за масою).

Приклад 7. Спосіб за прототипом. Виконують ті ж операції, що й у прикладі 1 із тією відмінністю, що в шихту вводять кристали КНБ зернистістю 80/63 у кількості 1,5% від її маси й кристали КНБ зернистістю 100/80 у кількості 1,5% від її маси. Результати подані в таблиці. При цьому максимальний вміст у продукті синтезу кристалів відповідав зернистості 160/125, а вміст кристалів вузького діапазону зернистостей (200/160, 160/125 і 125/100) дорівнював 32% (за масою).

Як видно з результатів проведених випробувань, пропонований спосіб отримання кристалів КНБ дає можливість збільшити вихід кристалів при одночасному збільшенні в цільовому продукті, який отримують, вмісту кристалів вузького діапазону зернистостей (1-3 суміжні зернистості). Результати випробувань зведено у таблицю.

Об'єкт випробувань	№ п/п	Характеристика кристалів КНБ, які вводять у шихту		Вихід КНБ, відносні одиниці	Вміст кристалів вузького діапазону зернистостей, % (по масі)
		вміст, % (по масі)	зернистість		
Пропонований спосіб	1	4,4	80/63	1,06	53
Те ж	2	9,0	80/63	1,28	46
-"-	3	22,0	80/63	1,09	40
-"-	4	28,0	80/63	0,78	34
-"-	5	5,0	80/63	1,24	42
		5,0	100/80		
Спосіб за прототипом	6	3,0	80/63	1,00	36
Те ж	7	1,5	80/63	0,96	32
		1,5	100/80		